

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

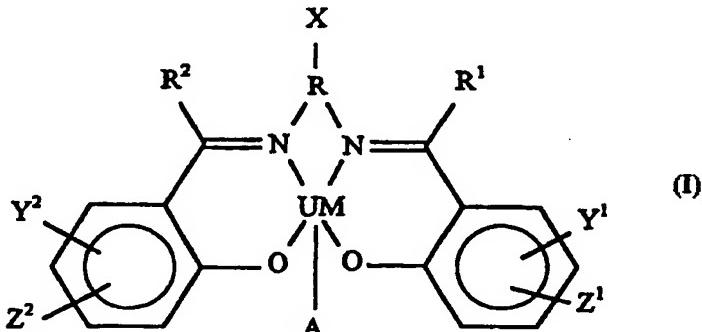
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/39	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/07191 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Februar 1997 (27.02.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03465		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 6. August 1996 (06.08.96)		
(30) Prioritätsdaten: 195 29 904.3 15. August 1995 (15.08.95) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BLUM, Helmut [DE/DE]; Bertha-von-Suttner-Strasse 30, D-40595 Düsseldorf (DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). JESCHKE, Peter [DE/DE]; Macherscheider Strasse 137, D-41468 Neuss (DE). HÄRER, Jürgen [DE/DE]; Leinenweberweg 20, D-40593 Düsseldorf (DE). PEGELOW, Ulrich [DE/DE]; Benrodestrasse 33, D-40597 Düsseldorf (DE).		

(54) Title: DETERGENTS WITH ACTIVATOR COMPLEXES FOR PEROXY COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: REINIGUNGSMITTEL MIT AKTIVATORKOMPLEXEN FÜR PERSAUERSTOFFVERBINDUNGEN

(57) Abstract

Used as activators for peroxy compounds in cleaning solutions for hard surfaces, especially for dishes, are transition metal complexes of formula (I) wherein UM is manganese, iron, cobalt, ruthenium or molybdenum; R is an alkylene, alkenylene, phenylene or cycloalkylene radical, which in addition to substituent X can optionally be alkyl- and/or aryl-substituted, with a total of 1 to 12 C atoms, where within R the shortest distance between the N atoms complexing with UM is 1 to 5 atoms; X is -H, -OR³, -NO₂, -F, -Cl, -Br or -J; R¹, R² and R³, independently of one another, are hydrogen or an alkyl radical with 1 to 4 C atoms; Y¹ and Y², independently of each other, are hydrogen or an electron-displacing substituent; Z¹ and Z², independently of each other, are hydrogen, -CO₂M, -SO₃M or -NO₂; M is hydrogen or an alkali metal such as lithium, sodium or potassium, and A is a charge-balancing anionic ligand. Dishwashing detergents contain preferably 0.005 to 0.1 wt % of such activator complexes.



(57) Zusammenfassung

Als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, werden Übergangsmetall(III)-Komplexe der Formel (I), in der UM für Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium oder Molybdän steht, R für einen Alkylen-, Alkenylen-, Phenyl- oder Cycloalkylenrest steht, welcher zusätzlich zum Substituenten X gegebenenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb R der kürzeste Abstand zwischen den mit UM komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt, X für -H, -OR³, -NO₂, -F, -Cl, -Br oder -J steht, R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen, Y¹ und Y² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten stehen, Z¹ und Z² unabhängig voneinander für Wasserstoff, -CO₂M, -SO₃M oder -NO₂ stehen, M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht, verwendet. Reinigungsmittel für Geschirr enthalten vorzugsweise 0.005 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% derartiger Aktivatorkomplexe.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Anstralien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Eestland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

„Reinigungsmittel mit Aktivatorkomplexen für Persauerstoffverbindungen“

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Übergangsmetallkomplexen als katalytisch wirksame Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen an harten Oberflächen und Reinigungsmittel für harte Oberflächen, die derartige Aktivatoren beziehungsweise Katalysatoren enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80 °C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylierungen, beispielsweise mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylhexylendiamin, acyierte Glykolure, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isonoranoyloxy-benzolsulfonat und acyierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60 °C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95 °C eintreten.

Auch diese Temperaturen sind für das manuelle Reinigen harter Oberflächen, beispielweise von Geschirr, noch zu hoch und werden normalerweise auch in maschinellen Geschirrspülverfahren nicht immer erreicht. Im Bemühen um energiesparende Verfahren zum maschinellen Reinigen von Geschirr gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen

- 2 -

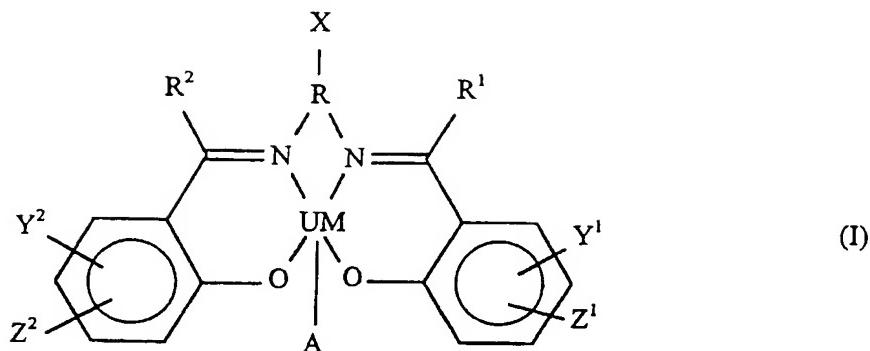
von unterhalb 60 °C, insbesondere unterhalb 50 °C bis hinunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach, besonders bei schwer bleichbaren Anschmutzungen wie beispielsweise Teerückständen auf Porzellan oder Glas. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Ein Ansatzpunkt dazu könnte sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen, wie zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 392 592, EP 443 651, EP 458 397, EP 544 490 oder EP 549 271 für Waschmittel vorgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren ergeben. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 630 964 sind bestimmte Mangankomplexe auch vom Salen-Typ bekannt, welche wie dort angegeben keinen ausgeprägten Effekt hinsichtlich einer Bleichverstärkung von Persauerstoffverbindungen haben und nur die Bleiche von in Waschlauge befindlichem, das heißt bereits von der zu reinigenden Textiloberfläche abgelöstem Schmutz oder Farbstoff bewirken können.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Übergangsmetallkomplexe, deren Liganden den aus Salicylaldehyd oder Salicylaldehydderivaten und Bisaminen zugänglichen Bis-Schiff'schen Basen entsprechen, eine deutliche bleichkatalysierende Wirkung auf gefärbte Anschmutzungen haben, die sich an harten Oberflächen befinden.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß die Verwendung von Übergangsmetall(III)-Komplexen der Formel (I),

- 3 -



in der

- UM für Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium oder Molybdän steht,
- R für einen Alkylen-, Alkenylen-, Phenylen- oder Cycloalkylenrest steht, welcher zusätzlich zum Substituenten X gegebenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb R der kürzeste Abstand zwischen den mit UM komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt,
- X für -H, -OR³, -NO₂, -F, -Cl, -Br oder -J steht,
- R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,
- Y¹ und Y² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten stehen,
- Z¹ und Z² unabhängig voneinander für Wasserstoff, -CO₂M, -SO₃M oder -NO₂ stehen,
- M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und
- A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht,
als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Reinigungs-lösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr.

Bevorzugtes Übergangsmetall (UM in Formel I) ist Mangan.

- 4 -

Zu den bevorzugten Verbindungen gemäß Formel (I) gehören solche, in denen R eine Methylengruppe, 1,2-Ethylengruppe, 1,3-Propylengruppe, in Position 2 hydroxy- oder nitrosesubstituierte 1,3-Propylengruppe, 1,2-Cycloalkylengruppe mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine 1,2-Cyclohexylengruppe, oder eine o-Phenylengruppe ist.

Zu den elektronenverschiebenden Substituenten Y¹ und Y² in Formel (I) gehören die Hydroxygruppe, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryloxgruppen, die Nitrogruppe, Halogene wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, die Aminogruppe, welche auch mono- oder dialkaliert oder -aryliert sein kann, lineare oder verzweigtkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, lineare oder verzweigtkettige Alkenylgruppen mit 2 bis 5 C-Atomen, und Arylgruppen, welche ihrerseits die vorgenannten Substituenten tragen können. Vorzugsweise weisen die Alkenylgruppen, welche 1 oder 2 C-C-Doppelbindungen enthalten können, mindestens eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzolring auf. Zu den bevorzugten Alkenylsubstituenten gehören die Allyl- und die Vinylgruppe. Vorzugsweise stehen die Substituenten Y¹ und Y² in 5-Stellung. Zu den bevorzugt verwendeten Verbindungen gemäß Formel (I) gehören solche, bei denen Y¹ und Y² identisch sind.

Zu den Alkylresten mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere R¹, R² und R³, gehören insbesondere die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butyl-Gruppe.

Der ladungsausgleichende Anionligand A in den Verbindungen der Formel (I) kann ein- oder mehrwertig sein, wobei er im letzteren Fall entsprechend mehrere Übergangsmetall-Atome mit den genannten organischen Liganden neutralisieren kann. Vorzugsweise handelt es sich um ein Halogenid, insbesondere Chlorid, ein Hydroxid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder um das Anion einer Carbonsäure, wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen gemäß Formel (I) können nach im Prinzip bekannten Verfahren durch die Reaktion von Salicylaldehyd oder entsprechenden Ketonen (wenn R¹ und/oder R² ungleich Wasserstoff), welche gegebenenfalls die oben definierten

- 5 -

Substituenten Y¹, Y², Z¹ und/oder Z² trägt, mit Diaminen H₂N-R-NH₂ und der Umsetzung des so erhältlichen Salen-Liganden mit Übergangsmetallsalzen hergestellt werden, wie dies zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung EP 630 694 oder von B.B. De, B.B. Lohraj, S. Sivaram und P.K. Dhal in Macromolecules 27 (1994), 1291-1296 beschrieben worden ist.

Weiterhin betrifft die Erfindung Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Reinigungsmittel für Geschirr und unter diesen vorzugsweise solche für den Einsatz in maschinellen Reinigungsverfahren, die einen oben beschriebenen Bleichkatalysator gemäß Formel (I) enthalten, und ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz eines derartigen Bleichkatalysators.

Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, in Gegenwart einer mit gefärbten Anschmutzungen verunreinigten harten Oberfläche Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidisches Oxidationsmittel und der Bleichkatalysator gemäß Formel (I) miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Bleichkatalysators zu einer gegebenenfalls reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittels für harte Oberflächen, das den Bleichkatalysator und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension, zur Lösung zugegeben werden, wenn ein peroxidfreies Reinigungsmittel verwendet wird.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wässrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5 000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an Bleichkatalysator hängt vom

Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad werden 0,00001 Mol bis 0,025 Mol, vorzugsweise 0,0001 Mol bis 0,02 Mol Aktivator pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Verwendung ist es auch möglich, einen Vorläufer der Komplex-Verbindung gemäß Formel (I) in Form eines entsprechenden Komplexes einzusetzen, dem der Ligand A fehlt und in dem das Übergangsmetall eine niedrigere Oxidationsstufe, zum Beispiel +2, aufweist, aus dem sich unter Einwirkung der Persauerstoffverbindung der Komplex gemäß Formel (I) bildet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, welches 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% eines Bleichkatalysators gemäß Formel (I) neben üblichen, mit dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen enthält. Der Bleichkatalysator kann in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, die als pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß verwendeten Bleichkatalysator im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskugeln sowie deren Gemische,

enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, dessen 1-gewichtsprozentige Lösung einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5 aufweist, enthaltend 15 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, welches einen Bleichkatalysator gemäß Formel (I), insbesondere in Mengen von 0,005 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, enthält.

Als wasserlösliche Builderkomponenten insbesondere in derartigen niederalkalischen Reinigungsmitteln kommen prinzipiell alle in maschinellen Geschirreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, zum Beispiel polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen; vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Mittel jedoch frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copomere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5 und PA 30 der Firma BASF. Zu den als Co-Builder brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärke, wie zum Beispiel aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/05762 bekannt, und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure. Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Di-hydroxybernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten Builderkomponenten gehören die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als

Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-BUILDER-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Alkaliperboratmono- beziehungsweise -tetrahydrat und/oder Alkalipercarbonat in Betracht, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat insbesondere in Reinigungsmittel für Geschirr Vorteile, da es sich besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Alkalipercarbonat, insbesondere Natriumpercarbonat. Zusätzlich oder insbesondere alternativ können auch bekannte Peroxycarbonsäuren, zum Beispiel Dodecandipersäure oder Phthalimidopercarbonsäuren, die gegebenenfalls am Aromaten substituiert sein können, enthalten sein. Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

Zusätzlich zu den Bleichkatalysatoren gemäß Formel (I) können weitere als bleichaktivierende Wirkstoffe bekannte Übergangsmetallsalze beziehungsweise -komplexe und/oder konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyloxy- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acyierte Zuckerderi-

vate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen niederalkalischen maschinellen Geschirrreinigungsmittel die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ (M = Alkaliatom) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise ganz verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat, üblicherweise wird jedoch ein Überschuß an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so daß das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel sind 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Anschmutzungen, als Netzmittel und gegebenenfalls im Rahmen der Herstellung der Reinigungsmittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-%. Üblicherweise werden insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkylpolyethyleglykol-polypropyleglykolether mit

jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylen-glykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C₈-C₁₄-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 (z. B. APG® 225 und APG® der Firma Henkel) und/oder C₁₂-C₁₄-Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide, in denen der Alkylteil bevorzugt aus einem Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C₆-C₁₄ stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden.

Obwohl Übergangsmetallkomplexe, insbesondere Mangankomplexe bekanntermaßen der Korrosion von Silber entgegenwirken können, werden die Verbindungen der Formel (I) in der Regel in Mengen eingesetzt, die zu gering sind, um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, so daß in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosions-inhibitoren noch zusätzlich eingesetzt werden können, deren Wirkung durch die Verbindungen gemäß Formel (I) verstärkt werden kann. Bevorzugte Silberkorrosions-schutzmittel sind organische Disulfide, zweiwertige Phenole, dreiwertige Phenole, gegebenenfalls substituiertes Benzotriazol, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cutinasen und Lipasen enthalten, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl® und/oder Duramyl®, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in

- 11 -

Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 2 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 0,7 Gew.-%, enthalten.

Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Parafin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisfettsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümöle.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mittel bereitet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation,

erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

Erfnungsgemäße Reinigungsmittel in Form wäßriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Die erfundungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und der Bleichkatalysator zu rechnen sind, hergestellt werden können.

Zur Herstellung von erfundungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferringpressen, mit Preßdrucken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1\,500 \cdot 10^5$ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Die Herstellung erfundungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann dadurch erfolgen, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den Bleichkatalysator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

- 13 -

Erfindungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneter Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen in der Regel etwa 1 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Ein maschinelles Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichem Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man beim Einsatz erfundungsgemäßer Mittel ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr.

BeispieleBeispiel 1

In einer Lösung, die 2,5 mg Morin in 99,5 ml vollentsalztem Wasser enthielt, wurden 98 mg Natriumperborat-Monohydrat gelöst. Der pH-Wert wurde auf 9,5 eingestellt und mit Hilfe eines pH-Stat-Gerätes während der gesamten nachfolgenden Meßdauer bei diesem Wert gehalten. Ebenso wurde die Temperatur konstant bei 20 °C gehalten. 0,5 ml einer Lösung, die den zu testenden Bleichkatalysator in einer Konzentration von 50 ppm bezogen auf Übergangsmetall (Mn) enthielt, wurden zugesetzt. Über einen Zeitraum von 30 Minuten wurde minütlich die Extinktion E der Lösung bei 400 nm gemessen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Werte für die prozentuale Entfärbung D(t), berechnet nach $D(t) = [E(0) - E(t)] / E(0) * 100$, angegeben.

Getestet wurden die nach bekannten Verfahren hergestellten Komplexe [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid (E1; Formel (I) mit UM = Mn, R = 1,2-Cyclohexylen, Y¹ = Y² = Vinyl, R¹ = R² = X = Z¹ = Z² = H, A = Cl), [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-acetat (E2; Formel (I) mit UM = Mn, R = 1,2-Cyclohexylen, Y¹ = Y² = NO₂, R¹ = R² = X = Z¹ = Z² = H, A = Acetat), [N,N'-Bis[(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid (E3; Formel (I) mit UM = Mn, R = 1,2-Cyclohexylen, Y¹ = Y² = Methoxy, R¹ = R² = X = Z¹ = Z² = H, A = Cl), [N,N'-Bis[(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-acetat (E4; Formel (I) mit UM = Mn, R = 1,2-Cyclohexylen, Y¹ = Y² = Methoxy, R¹ = R² = X = Z¹ = Z² = H, A = Acetat), [N,N'-Bis[(2-hydroxy-3-ethoxyphenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid (E5; Formel (I) mit UM = Mn, R = 1,2-Cyclohexylen, Y¹ = Y² = Ethoxy, R¹ = R² = X = Z¹ = Z² = H, A = Cl), [N,N'-Bis[(2-hydroxy-3-ethoxyphenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-acetat (E6; Formel (I) mit UM = Mn, R = 1,2-Cyclohexylen, Y¹ = Y² = Ethoxy, R¹ = R² = X = Z¹ = Z² = H, A = Acetat) und [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methylen]-1,2-phenyldiamin]-mangan-(III)-acetat (E7; Formel (I) mit UM = Mn, R = 1,2-Phenylen, Y¹ = Y² = R¹ = R² = X = Z¹ = Z² = H, A = Acetat) im Sinne der Erfindung. Außerdem wurde der herkömmliche Bleichaktivator

- 15 -

N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED) unter ansonsten gleichen Bedingungen, aber in einer Konzentration von 6 Gew.-%, ebenfalls gestestet (V1).

Tabelle 1: Prozentuale Entfärbung in Abhängigkeit der Zeit

Substanz	5 Minuten	15 Minuten	28 Minuten
E1	64 ^{a)}	75	88 ^{b)}
E2	69	82	87
E3	90	92	93
E4	90	92	93
E5	90	92	93
E6	90	93	94
E7	86	91	91
V1	35 ^{a)}	63	84 ^{b)}

^{a)} Wert nach 8 Minuten

^{b)} Wert nach 30 Minuten

Man erkennt, daß durch die erfindungsgemäßen Verwendungen (E1 bis E7) eine signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED in wesentlich höherer Konzentration (V1).

Beispiel 2

Ein Reinigungsmittel (M1) für die maschinelle Reinigung von Geschirr, enthaltend 45 Gew.-Teile Natriumcitrat, 5 Gew.-Teile Natriumcarbonat, 31 Gew.-Teile Natriumhydrogencarbonat, jeweils 1 Gew.-Teil Protease- und Amylase-Granulat, 2 Gew.-Teile nichtionisches Tensid sowie 12 Gew.-Teile Natriumpercarbonat und 2 Gew.-Teile N,N,N',N'-Tetraacetylethyldiamin (TAED), ein Mittel gemäß der Erfundung (M2), das ansonsten wie M1 zusammengesetzt war, aber statt des TAED 0,05 Gew.-Teile [N,N'-

- 16 -

Bis[(2-hydroxy-5-sulfonatophenyl)-methylen]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid enthielt, und ein weiteres Mittel gemäß der Erfindung (**M3**), das stattdessen 0,05 Gew.-Teile [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid enthielt, wurde wie nachfolgend angegeben getestet:

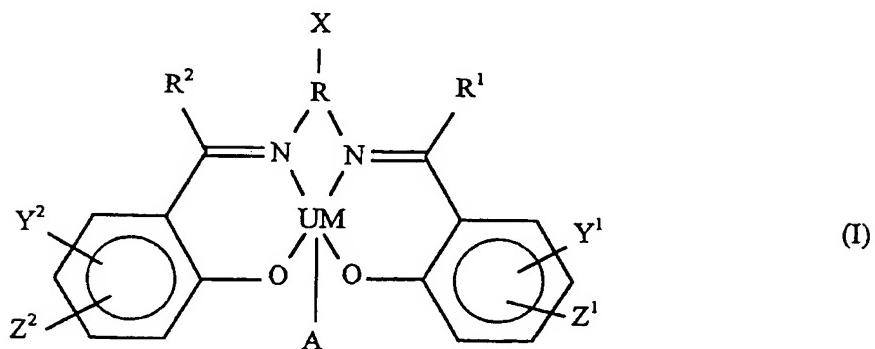
Zur Herstellung standardisierter Teebeläge wurden Teetassen in eine 70 °C warme Teelösung 25 mal eingetaucht. Anschließend wurde jeweils etwas der Teelösung in jede Teetasse gegeben und die Tasse im Trockenschrank getrocknet. In einer Geschirrspülmaschine Bosch® S 710 (Dosierungen von jeweils 20 g Mittel im Sparprogramm, Weichwasser, Betriebstemperatur 40 °C) wurden jeweils 8 der mit Teebelägen versehenen Tassen gespült und die Belagsentfernung anschließend visuell auf einer Skala von 0 (= unverändert sehr starker Belag) bis 10 (= kein Belag) benotet. Die in der nachfolgenden Tabelle 2 angegebenen Noten der erfindungsgemäßen Mittel (**M2** und **M3**) liegen signifikant besser als der Wert für das Vergleichsprodukt **M1**.

Tabelle 2 : Noten für die Belagsentfernung

Mittel	Note
M1	3,5
M2	4,5
M3	6,2

Patentansprüche

1. Verwendung von Übergangsmetall(III)-Komplexen der Formel (I),



in der

- UM für Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium oder Molybdän steht,
- R für einen Alkylen-, Alkenylen-, Phenylen- oder Cycloalkylenrest steht, welcher zusätzlich zum Substituenten X gegebenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb R der kürzeste Abstand zwischen den mit UM komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt,
- X für -H, -OR³, -NO₂, -F, -Cl, -Br oder -J steht,
- R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,
- Y¹ und Y² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten stehen,
- Z¹ und Z² unabhängig voneinander für Wasserstoff, -CO₂M, -SO₃M oder -NO₂ stehen,
- M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und
- A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht,

als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen.

2. Verwendung von Komplexen der Formel (I) als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für Geschirr.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall UM in der Verbindung nach Formel (I) Mangan ist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) R eine Methylengruppe, 1,2-Ethylengruppe, 1,3-Propylengruppe, in Position 2 hydroxy- oder nitrosubstituierte 1,3-Propylengruppe, 1,2-Cycloalkylengruppe mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine 1,2-Cyclohexylengruppe, oder eine o-Phenylengruppe ist.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Y¹ und Y² in Formel (I) unter der Hydroxygruppe, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryloxgruppen, der Nitrogruppe, den Halogenen, der Aminogruppe, welche auch mono- oder dialkyliert oder -aryliert sein kann, den linearen oder verzweigtkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, linearen oder verzweigtkettigen Alkenylgruppen mit 2 bis 5 C-Atomen, und Arylgruppen, welche ihrerseits die vorgenannten Substituenten tragen können, ausgewählt werden.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Y¹ und Y² in Formel (I) unter den Alkenylgruppen, welche 1 oder 2 C-C-Doppelbindungen enthalten, wobei mindestens eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzolring steht, ausgewählt werden.

- 19 -

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkenylgruppe die Allyl- oder Vinylgruppe ist.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) die Substituenten Y^1 und Y^2 in 5-Stellung stehen und/oder identisch sind.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der ladungsausgleichende Anionligand A in den Verbindungen der Formel (I) ein- oder mehrwertig ist, wobei es im letzteren Fall entsprechend mehrere Übergangsmetallatome mit den Salen-Liganden neutralisiert und insbesondere ein Halogenid, ein Hydroxid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder das Anion einer Carbonsäure ist.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander aus den Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butyl-Gruppen ausgewählt werden
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.
12. Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz einer Verbindung der Formel (I).
13. Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% eines Bleichkatalysators gemäß Formel (I) neben üblichen, mit dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

- 20 -

14. Niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, dessen 1-gewichtsprozentige Lösung einen pH-Wert von 8 bis 11,5 aufweist, enthaltend 15 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es Bleichkatalysator gemäß Formel (I), insbesondere in Mengen von 0,005 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, enthält.
15. Mittel nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß es als Bleichmittel Alkaliperboratmonohydrat, Alkaliperborattetrahydrat, Alkalipercarbonat und/oder Peroxycarbonsäure enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/EP 96/03465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP,A,0 693 550 (CIBA GEIGY AG) 24 January 1996 see claim 1; examples 3,4,7-17,27 ---	13-15
E	WO,A,96 23860 (PROCTER & GAMBLE) 8 August 1996 see page 11; claim 1; examples ---	1,2,4, 8-13,15
X	EP,A,0 408 131 (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 16 January 1991 see claims 1,6,9 ---	13
A	EP,A,0 630 964 (CIBA GEIGY AG) 28 December 1994 cited in the application see claims --- -/-	13

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

2 December 1996

Date of mailing of the international search report

12.12.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentstaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. Application No.
PCT/EP 96/03465

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 549 271 (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 30 June 1993 cited in the application see page 2, line 42 - line 45; claims; examples ---	1-15
A	EP,A,0 392 592 (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 17 October 1990 cited in the application see examples ---	13
A	EP,A,0 458 397 (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 27 November 1991 cited in the application see page 2, line 49 - line 52; claims; examples -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: 31 Application No

PCT/EP 96/03465

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0693550	24-01-96	AU-A-	2711195	01-02-96
		BR-A-	9503400	27-02-96
		CA-A-	2154242	22-01-96
		GB-A-	2291440	24-01-96
		JP-A-	8067687	12-03-96
WO-A-9623860	08-08-96	AU-A-	4967396	21-08-96
EP-A-0408131	16-01-91	DE-D-	69019617	29-06-95
		DE-T-	69019617	28-09-95
EP-A-0630964	28-12-94	AU-B-	671739	05-09-96
		AU-A-	6481794	22-12-94
		BR-A-	9402452	24-01-95
		CA-A-	2126167	20-12-94
		GB-A-	2279074	21-12-94
		JP-A-	7026291	27-01-95
		US-A-	5462564	31-10-95
EP-A-0549271	30-06-93	AU-B-	662577	07-09-95
		AU-A-	3029692	24-06-93
		AU-A-	3029792	24-06-93
		BR-A-	9205099	22-06-93
		BR-A-	9205100	22-06-93
		CA-A-	2085642	21-06-93
		CA-A-	2085720	21-06-93
		CN-A-	1075504	25-08-93
		CN-A-	1074237	14-07-93
		EP-A-	0549272	30-06-93
		JP-A-	6025698	01-02-94
		JP-B-	7122076	25-12-95
		JP-A-	5263098	12-10-93
		KR-B-	9602630	24-02-96
		US-A-	5314635	24-05-94
		ZA-A-	9209850	20-06-94
		ZA-A-	9209851	20-06-94
EP-A-0392592	17-10-90	CA-A,C	2014321	13-10-90
		DE-D-	69014384	12-01-95
		DE-T-	69014384	20-04-95

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: Application No

PCT/EP 96/03465

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0392592		ES-T-	2066099	01-03-95
		US-A-	5114611	19-05-92
EP-A-0458397	27-11-91	AU-B-	622362	02-04-92
		AU-A-	7712691	21-11-91
		AU-B-	622363	02-04-92
		AU-A-	7712791	21-11-91
		CA-A-	2042736	22-11-91
		CA-A-	2042738	22-11-91
		EP-A-	0458398	27-11-91
		IN-A-	172881	25-12-93
		JP-A-	6269676	27-09-94
		JP-A-	4270798	28-09-92
		JP-B-	7065074	12-07-95
		KR-B-	9501045	08-02-95
		KR-B-	9501046	08-02-95
		US-A-	5246621	21-09-93
		US-A-	5244594	14-09-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: als Aktenzeichen
PCT/EP 96/03465

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D3/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	EP,A,0 693 550 (CIBA GEIGY AG) 24.Januar 1996 siehe Anspruch 1; Beispiele 3,4,7-17,27 ---	13-15
E	WO,A,96 23860 (PROCTER & GAMBLE) 8.August 1996 siehe Seite 11; Anspruch 1; Beispiele ---	1,2,4, 8-13,15
X	EP,A,0 408 131 (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 16.Januar 1991 siehe Ansprüche 1,6,9 ---	13
A	EP,A,0 630 964 (CIBA GEIGY AG) 28.Dezember 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	13
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen und der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

Siehe Anhang Patentfamilie

- 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfahrung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. Dezember 1996	12. 12. 96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentzaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern	als Aktenzeichen
PCT/EP 96/03465	

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 549 271 (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 30.Juni 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 42 - Zeile 45; Ansprüche; Beispiele ---	1-15
A	EP,A,0 392 592 (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 17.Oktober 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele ---	13
A	EP,A,0 458 397 (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 27.November 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 49 - Zeile 52; Ansprüche; Beispiele -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung(s), die zur selben Patentfamilie gehören

Intern	als Aktenzeichen
PCT/EP 96/03465	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0392592		ES-T-	2066099	01-03-95
		US-A-	5114611	19-05-92
<hr/>				
EP-A-0458397	27-11-91	AU-B-	622362	02-04-92
		AU-A-	7712691	21-11-91
		AU-B-	622363	02-04-92
		AU-A-	7712791	21-11-91
		CA-A-	2042736	22-11-91
		CA-A-	2042738	22-11-91
		EP-A-	0458398	27-11-91
		IN-A-	172881	25-12-93
		JP-A-	6269676	27-09-94
		JP-A-	4270798	28-09-92
		JP-B-	7065074	12-07-95
		KR-B-	9501045	08-02-95
		KR-B-	9501046	08-02-95
		US-A-	5246621	21-09-93
		US-A-	5244594	14-09-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. als Aktenzeichen

PCT/EP 96/03465

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0693550	24-01-96	AU-A- BR-A- CA-A- GB-A- JP-A-	2711195 9503400 2154242 2291440 8067687	01-02-96 27-02-96 22-01-96 24-01-96 12-03-96
WO-A-9623860	08-08-96	AU-A-	4967396	21-08-96
EP-A-0408131	16-01-91	DE-D- DE-T-	69019617 69019617	29-06-95 28-09-95
EP-A-0630964	28-12-94	AÜ-B- AU-A- BR-A- CA-A- GB-A- JP-A- US-A-	671739 6481794 9402452 2126167 2279074 7026291 5462564	05-09-96 22-12-94 24-01-95 20-12-94 21-12-94 27-01-95 31-10-95
EP-A-0549271	30-06-93	AU-B- AU-A- AU-A- BR-A- BR-A- CA-A- CA-A- CN-A- CN-A- EP-A- JP-A- JP-B- JP-A- KR-B- US-A- ZA-A- ZA-A-	662577 3029692 3029792 9205099 9205100 2085642 2085720 1075504 1074237 0549272 6025698 7122076 5263098 9602630 5314635 9209850 9209851	07-09-95 24-06-93 24-06-93 22-06-93 22-06-93 21-06-93 21-06-93 25-08-93 14-07-93 30-06-93 01-02-94 25-12-95 12-10-93 24-02-96 24-05-94 20-06-94 20-06-94
EP-A-0392592	17-10-90	CA-A,C DE-D- DE-T-	2014321 69014384 69014384	13-10-90 12-01-95 20-04-95